

"TRANSIÇÃO MOTT EXCITON-PLASMA EM CdSe"

Anderson William Mól

Orientador:

Eliermes Arraes Meneses

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Física.

maio, 1983

BC 33296

I. FÍSICA - UNICAMP			
n.º classif.	TM		
n.º autor	M73t		
ed.	v.	ex.	
n.º tombo	TM 1530		

OK

15-04-98

CH 000295

- ["]Über allen Gipfeln ist Ruh!

In allen Wipfeln ["]spürest du kaum einem Hauch.

Die ["]Vöglein schweigen im Walde

Warte nur, balde ruhet du auch.

Goethe

*Este trabalho contou com o suporte financeiro
da FAPESP E CAPES.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Elirmeres Arraes Meneses pela mão estendida em um momento difícil.

Ao Prof. Roberto Luzzi pelas explanações teóricas, com respeito.

Ao Prof. Hartmut Haug pelas oportunas sugestões, idéias e conceitos nos quais estrutura-se este trabalho.

Ao colega e amigo Reinaldo A. Muribeca pela colaboração e preocupação constante.

À colega e amiga Carmem L.N. Cardoso pela ajuda e paciência em nossas discussões.

Ao amigo David Mendez Soares por toda a atenção e ajuda durante o período aqui transcorrido.

À Loritilde Pompeo de Paula e Ana Toma pela carinho nha atenção e presteza no trabalho datilográfico.

Enfim, a tudo e a todos, aos bons e maus.

RESUMO

Fizeram-se medidas de fotoluminescência em regime de baixa a alta intensidade de excitação, para uma temperatura de banho do cristal de CdSe de 77°K , quando então o sistema, composto de elétrons e buracos, sofre uma transição Mott de um gás de excitons para um plasma de elétrons e buracos livres. Esta transição pôde ser observada tanto pelo deslocamento da posição do pico para baixas energias, quanto pelo seu ganho óptico.

Desenvolveu-se o cálculo teórico da densidade de transição utilizando o critério de Mott aplicado às condições experimentais. Obteve-se uma boa concordância entre este resultado e aquele encontrado a partir dos ajustes dos espectros de luminescência.

ABSTRACT

Photoluminescence measurements have been performed under low to high excitation level, for a crystal bath temperature of 77°K , when the system, electrons and holes, undergoes a Mott phase transition from an exciton gas to a free electron-hole plasma. This transition has been observed from the shift of the peak position to low energies as well as from its optical gain.

The density has been evaluated theoretically by applying Mott criterion to the experimental conditions. We have obtained a good agreement between this experimental result and that from the fittings of luminescence spectra.

ÍNDICE

CAPÍTULO	I - Introdução	
	I.1 - Histórico dos Semicondutores Altamente Excitados	9
	I.2 - Descrição das Quasipartículas e suas Propriedades em um Semi- condutor	12
	I.3 - Escopo desta Tese	18
CAPÍTULO	II - Aspectos Teóricos da Transição Exciton-Plasma	
	II.1 - Introdução	19
	II.2 - Teoria Geral de Screening	20
	II.3 - Aproximação de Thomas-Fermi	23
	II.4 - Resultados Teóricos	28
CAPÍTULO	III - Procedimento Experimental e Interpre- tação dos Resultados	
	III.1 - Considerações Gerais	30
	III.2 - Descrição do Arranjo Experimental ...	31
	III.3 - Resultados Experimentais	34
	III.4 - Considerações e Conclusão	44
REFERÊNCIAS	BIBLIOGRÁFICAS	48

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Desde mais de dez anos, a investigação de semicondutores altamente excitados (SAE) tornou-se uma parte cada vez mais importante da física do estado sólido, como pode ser deduzido por exemplo a partir dos tópicos da última conferência internacional sobre semicondutores e luminescência.

Pensando-se que a nossa compreensão da física dos SAE não é ainda totalmente completa em vários aspectos (e que provavelmente nunca será), as idéias fundamentais estão já agora pelo menos bem estabelecidas. Portanto, é justificável este trabalho no contexto geral da física dos SAE em que em muitas condições específicas ainda carecem de informações tanto do ponto de vista experimental quanto de uma visão teórica mais adequada.

Neste capítulo, tenta-se descrever o que entende-se por um plasma em um SAE e apresenta-se uma curta revisão desta história. No segundo capítulo descreve-se o tratamento teórico e os resultados concernentes aplicados ao semicondutor em questão (CdSe-Seleneto de Cadmium) nas condições experimentais específicas, quando este transita de um denso sistema excitônico para um plasma de elétrons e buracos. No terceiro capítulo então, faz-se algumas considerações gerais sobre as características e os procedimentos experimentais, descreve-se o arranjo experimental, tece-se comentários e discute-se os resultados encontrados, apresentando-se então uma conclusão.

I.1 - Histórico dos Semicondutores Altamente Excitados.

A história dos SAE teve seu começo a cerca de vinte anos atrás. As primeiras sugestões, de que uma nova classe de fenômenos ocorreriam em sistemas com alta densidade eletrônica apareceram no final dos anos cinquenta e no começo dos sessenta, nesta época, quando os próprios excitons acabavam de ser compreendidos de maneira mais detalhada [I.1, I.2].

Em 1958 Lampert [I.3] e Moskalenko [I.4] sugeriram, que ao lado dos excitons quasipartículas eletrônicas mais complexas poderiam existir, compostas de três ou quatro portadores. A última delas, consistindo de dois elétrons e dois buracos é agora conhecida como biexciton ou molécula excitônica. Em 1962 Thomas e Hopfield [I.5] refletiram, sob que condições a recombinação do exciton poderia apresentar emissão estimulada, e de fato, os efeitos de emissão estimulada; pensando de uma maneira geral não apenas em excitons; desempenham um importante papel na investigação dos SAE. Alguns dos pioneiros trabalhos neste campo são [I.6, I.7, I.8, I.9].

A idéia, de que os excitons sofreriam em altas densidades de concentração uma transição da fase de gás excitônico para uma fase metálica de um líquido de electrons e buracos (EHL), foi introduzida por Keldysh 1968 [I.10] e tornou-se uma poderosa ferramenta para a compreensão de muitos fenômenos de alta densidade, especialmente em Si e Ge. Os primeiros resultados experimentais apareceram na segunda metade dos anos sessenta. Haynes [I.11] descreveu por exemplo em 1966 o aparecimento de uma linha de emissão em Si a baixa temperatura sob o aumento da intensidade de excitação, a qual também foi observada por Benoit

à la Guillaume [I.12] .

Haynes atribuiu esta linha ao decaimento do biexciton. Agora, sabe-se, que esta nova banda de emissão é devida a recombinação em um EHL, por sua vez o decaimento radiativo dos biexcitons foi observado primeiro pelo grupo de Strasbourg em 1968 [I.13] . Alguns dos primeiros e mais importantes experimentos concernentes ao EHL em Ge vieram principalmente de cientistas da USSR [I.14] .

Ao fim dos anos sessenta e princípio dos setenta, um rápido aumento da pesquisa em SAE tomou lugar, para a qual muitos grupos em todo o mundo contribuíram. Logo verificou-se, que todos os semicondutores apresentam novas bandas de emissão, se eles são expostos a uma fonte de excitação suficientemente forte. Tentou-se então compreender as origens destas novas estruturas luminescentes. As interpretações nesta época foram baseadas principalmente na posição espectral das bandas, especialmente seus máximos, e do aumento superlinear da intensidade I_{lum} de luminescência com a excitação:

$$I_{lum} \sim I_{exc}^{\nu} \quad (I.1)$$

Valores do expoente ν entre 1 e 2 foram observados no caso de emissão espontânea e até 7 ou mais no caso de recombinação estimulada.

Verificou-se, entretanto, que um aumento superlinear da I_{lum} com a I_{exc} , algumas vezes seguido por uma saturação, não é característico de um certo processo de recombinação, mas sim uma propriedade geral de quase todo fenômeno de alta excitação. Concernente a posição espectral do máximo de emissão, a imagina-

ção dos físicos estava suficientemente bem desenvolvida, para criar não somente um mas vários possíveis mecanismos para os picos de emissão observados. Para a banda de baixa energia (banda M) em compostos II - VI com estrutura Wurtzite, existe no momento cerca de seis diferentes modelos, os quais são todos capazes de explicar o aparecimento de uma banda de emissão nesta posição.

Tendo-se realizado investigações no espectro de luminescência como função da intensidade de excitação I_{exc} e da temperatura da rede T_R usando excitação banda-banda com lasers ou feixes de electrons, não apresentaram informação suficiente para identificar-se os diferentes processos de recombinação, os cientistas partiram para técnicas mais sofisticadas. Presentemente absorção a um ou dois fótons e espectroscopia de excitação assim como técnicas de Raman a dois fótons são aplicadas. Além destas, espectro de reflexão e transmissão de amostras são investigadas como função de I_{exc} , T_R e outros parâmetros usando feixes de prova e de excitação separadamente. Além do mais, a resolução em tempo foi estendida para a região do pico segundo.

Estas novas técnicas tornaram-se possíveis somente por um correspondente desenvolvimento da tecnologia do Laser.

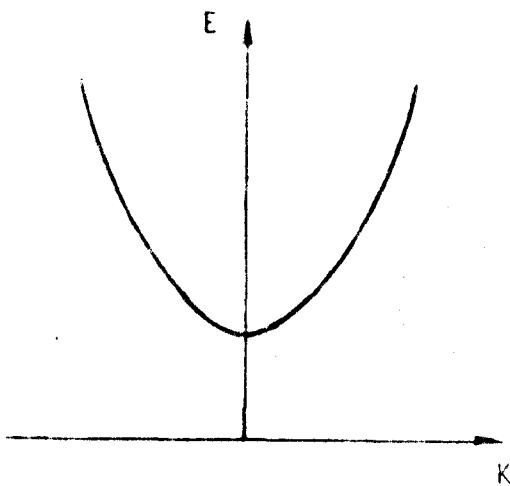
Paralelamente ao desenvolvimento das técnicas experimentais e do abundante aumento dos dados experimentais, grandes esforços tem sido feito para descrever-se os SAE por modelos teóricos apropriados. O avanço a partir de modelos qualitativos para uma compreensão quantitativa já foi realizado em muitos campos dos SAE.

I.2 - Descrição das Quasipartículas e suas Propriedades em um Semicondutor.

A expressão quasipartículas de uma maneira simples, refere-se ao fato de que as "partículas" as quais se fará referência não existem de fato, isto é, elas existem somente dentro de um cristal semicondutor, e não podem ser extraídas do meio que as sustem. Em um sentido mais rigoroso este conceito está associado a descrição física que se faz do sistema no caso o semicondutor, onde representa-se uma série de processos físicos que ocorrem neste por representações matemáticas as quais associam-se propriedades de uma partícula no sentido usual, neste ponto é crucial que se tenha uma visão consciente e cuidadosa dos modelos que se aplicam a um determinado sistema, pois do ponto de vista mecânico-quântico não importa que se tenha uma descrição exata de todos os auto-estados e das correspondentes auto-energias, desde que o que se verifica experimentalmente é a diferença relativa entre as auto-energias deste sistema, o critério a utilizar-se para determinar se um modelo e suas hipóteses são boas ou más, será o das propriedades que se poderá inferir a partir deste e de sua maior ou menor concordância com os resultados experimentais, não importando se este modelo nos traga a mente um quadro que se aproxime da "verdadeira realidade". Portanto neste sentido o conceito de quasipartícula se justifica para que se possa representar uma gama de interações que ocorrem no sistema e para que se possa raciocinar com elas!

Discutiremos agora sobre os portadores livres e suas estruturas de banda. Para isto convém lembrar que a relação entre o momento \vec{K} e a energia E de um simples porta-

dor livre é dada pela estrutura de banda (fig.1), a qual é a so



$$E = \frac{\vec{K}^2 \hbar^2}{2m^*} \quad (I.2)$$

Fig. 1 - Diagrama esquemático da estrutura de banda para um portador livre, onde E é sua energia cinética, \vec{K} o seu momento e m^* a massa efetiva.

lução para o problema de $N+1$ partículas no seguinte sentido: Um semiconductor ideal a $T = 0^0K$ tem uma banda de valência, a qual é completamente preenchida com N eléctrons. Todos aqueles estados em que um eléctron adicional possa ser colocado, forma a banda de condução e todos aqueles estados a partir dos quais um eléctron pode ser removido, forma a banda de valência.

Neste quadro, as bandas de condução são formadas principalmente pelos primeiros níveis s desocupados, geralmente dos cátions (nível 5s para o Cd) [I.15, I.16]. As bandas de valência são correspondentemente formadas a partir dos mais altos níveis ocupados, geralmente os níveis p dos ânions (nível 4p para o Se) [I.15, I.16].

Em geral as propriedades das estruturas de banda de materiais de gap direto, podem ser qualitativamente compreen-

didadas em compostos com uma forte contribuição iônica para a ligação tais como nos Cu - "halides" ou nos compostos II - VI [I.17].

Uma outra quasipartícula de interesse para a compreensão dos processos em um cristal semiconductor é o exciton. Os excitons podem ser considerados como os estados do sistema de N partículas: Um elétron é excitado a partir da banda de valência para a banda de condução. O potencial coulombiano atrativo entre a região do cristal onde há a ausência de um elétron, a qual pode ser vista como um "buraco" carregado positivamente e o elétron na banda de condução dá origem a um espectro do tipo hidrogenóide (fig.2) com um número infinito de estados liga-

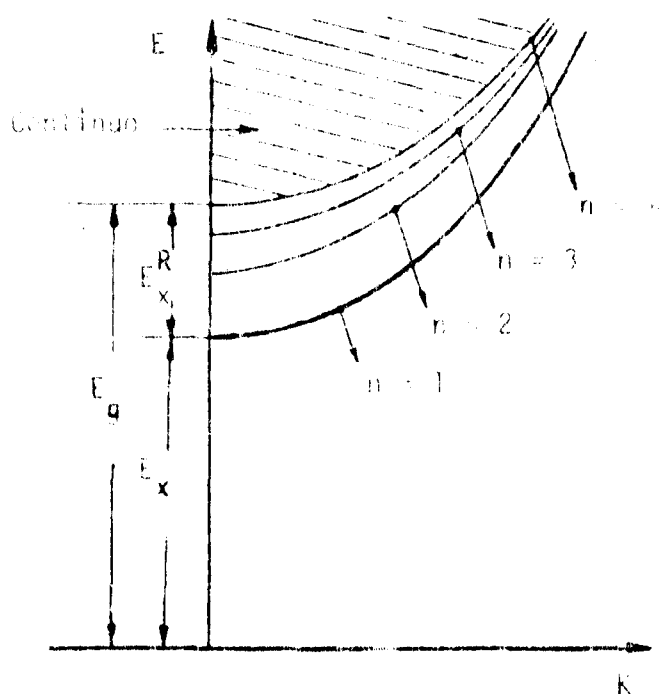


Fig. 2 - Visão esquemática das curvas de dispersão dos excitons de Wannier em materiais de gap direto. Os estados ligados formam bandas discretas com os n° s quânticos principais $n = 1, 2, \dots$, enquanto os estados ionizados formam o contínuo (região sombreada). E_g é a energia do gap e E_x^R é a energia de ligação do exciton no estado fundamental (quando $n=1$) dada em Rydberg excitônico. As curvaturas das curvas de dispersão dão a massa efetiva do exciton.

dos. O espectro dos estados ligados \bar{e} é dado por:

$$E_x = E_g - \frac{e^2}{2\epsilon_0 a_x} - \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_x}, \quad (I.3)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica estática, m_e e m_h são as mas sas efetivas dos electrons e dos buracos respectivamente, sendo portanto ,

$$a_x = \hbar^2 \epsilon_0 / \mu_x e^2 \quad \text{o raio de Bohr do exciton,} \quad (I.4)$$

$$\mu_x = m_e \cdot m_h / m_x \quad \text{a massa reduzida do exciton,}$$

$$m_x = m_e + m_h \quad \text{a massa total do exciton,}$$

$$e \quad E_x^R = e^2 / 2 \epsilon_0 a_x \quad \text{o Rydberg excitônico.} \quad (I.5)$$

Neste trabalho denominou-se os estados ligados dos pares electron-buraco (e-h) de estados excitônicos (x), enquanto refere-se aos pares electron-buraco ionizados como portadores livres. Entretanto, a expressão "portadores livres" não im plica que o forte efeito das forças coulombianas entre as exci- tações electrônicas possa ser negligenciado.

Os excitons formam-se por que eles representam um es tado energético ligeiramente menor do que o mais baixo estado de energia de um electron e um buraco não ligados. Um exciton pode ter um tempo de vida de até 10 μ s em um semiconductor de gap indireto e de apenas 10 ns em um de gap direto. Da mesma forma que os pares (e-h) a recombinação de um exciton \bar{e} acompa-

nhada pela emissão de um fóton e um fonon ou apenas um fóton dependendo se o gap do material for indireto ou direto respectivamente. O comprimento de onda da radiação emitida indica precisamente a energia dos portadores no momento da recombinação. Desde que a menor energia de um exciton é um pouco menor do que a de um par (e-h), o comprimento de onda da radiação emitida é maior que aquele produzido pela recombinação de pares não ligados.

Se a intensidade da radiação de excitação do laser é aumentada, mais pares de elétrons e buracos são excitados e os excitons são formados a uma alta taxa. Desde que o volume efetivo da "nuvem hemisférica" de gas é determinado principalmente pelo tempo de vida dos excitons [1.18], os excitons adicionais devem ser acomodados por um aumento na densidade. Quando então a densidade excede um valor limite, o gás de excitons condensa-se!

Quando um exciton entra em um estado líquido (EHL) o elétron e o buraco deixam sua associação exclusiva e penetram em um "mar" de partículas no qual eles estão igualmente ligados a todos os outros portadores na gotícula que se formou (EHD). Então o líquido é composto não de excitons, mas sim de elétrons e buracos independentes. Por esta razão o líquido é metálico e um bom conductor elétrico, por sua vez o gás de exciton é um isolante! Nem todos os excitons condensam-se quando a densidade do gás atinge o valor limite. As gotículas permanecem circundadas pelo gás em um equilíbrio dinâmico com este.

A condensação dos excitons livres (FE) em um EHL, predicta por Keldysh em 1968, tem sido extensivamente estudada durante os últimos 14 anos, e muitas propriedades desta fase

condensada são agora bem compreendidas. O condensado comporta-se como um metal líquido e é composto por um plasma neutro de eléctrons e buracos cuja energia média é menor do que a de um FE. A formação deste líquido pode ser vista como uma transição de fase de um gás de FE analogamente a uma transição ordinária gás-líquido. Cálculos para o estado fundamental de energia de um líquido a $T = 0^{\circ}\text{K}$ em Ge e Si foram realizados [I.19, I.20]. Estes cálculos apresentaram que a fase metálica é ligada e estável com respeito ao gás de Fe em Ge e Si, i.e. a energia média de um par (e-h) nesta fase líquida nestes materiais é menor que a sua energia no estado de FE. Este estado é caracterizado por sua energia de ligação ϕ relativa ao gás de FE e por uma densidade n_0 de pares (e-h) na fase líquida.

Enquanto a formação de EHD ocorre quando a densidade de FE excede um valor crítico a baixas temperaturas, a fase excitônica em princípio pode existir em todas as temperaturas. A temperaturas muito altas dissociações de FE ocorrem e reduzem o tempo de vida dos FE. Entretanto a questão que naturalmente resulta concerne as condições de temperaturas intermediárias quando a densidade de FE pode ser aumentada para o ponto onde as interações FE-FE são significantes, mas a densidade é ainda menor que a densidade crítica para a formação do líquido ($0 < T < T_c$), ou $T > T_c$ para o caso na qual a fase líquida não pode formar-se. Mott (1974) considerou tal situação, e preveu que os FE sofreriam uma transição para uma fase de um plasma de eléctrons e buracos livres: Transição Mott Exciton - Plasma, [I.21].

I.3 - Escopo desta Tese.

O estudo de plasma, em semicondutores dopados ou foto-injetados, tem sido um campo de pesquisa muito ativo nos últimos anos. Através do espectros de Fotoluminescência este efeito apresenta-se usualmente de maneira proeminente [I.22]. Plasmas em semicondutores são sistemas físicos extremamente interessantes devido a grande flexibilidade na escolha dos parâmetros e em particular o controle da densidade de portadores, através da dopagem do semicondutor com impurezas ou por fotoinjeção por laser.

Nosso objetivo neste trabalho foi verificar a ocorrência da transição Mott exciton - plasma em CdSe, um semicondutor com gap direto, e a partir do espectro de luminescência da região de transição calcular a densidade de portadores e compará-la com o valor predito pelo critério de Mott.

Normalmente consegue-se evidenciar esta transição em cristais com gap indireto, como o Silício e o Germânico [I.23]. Alguns pesquisadores acreditam que a ocorrência de transições deste tipo dependem unicamente da vida dos portadores nas bandas, daí suporem que tais fenômenos ocorram somente com semicondutores de gap indireto, onde o tempo de vida dos portadores é grande. No entanto tem-se evidência da transição exciton-plasma em ZnSe (gap direto) [I.24] e pelos resultados apresentados neste trabalho verifica-se ocorrer o mesmo em CdSe.

CAPÍTULO II - ASPECTOS TEÓRICOS DA TRANSIÇÃO EXCITON - PLASMA

II.1 - Introdução.

Em semicondutores de gap indireto, e.g. em Ge e Si, é bem estabelecido que a baixas temperaturas uma transição de fase de primeira ordem entre um gás de baixa densidade e um líquido (EHL) ocorre. O líquido é um plasma degenerado de elétrons e buracos. Nos últimos anos evidências experimentais obtidas, indicam que também em semicondutores de gap direto, e.g. em CdS e GaAs, uma transição de fase similar acontece. Como os processos de relaxação em um plasma denso acontecem em um intervalo de tempo da ordem de picosegundos ou menos, pode-se assumir uma situação de quase-equilíbrio na qual o sistema pode ser descrito por uma temperatura de plasma T_p , a qual é normalmente diferente da temperatura da rede T_R .

As mais indicativas informações experimentais sobre a existência e as propriedades de um plasma degenerado de elétrons e buracos em semicondutores de gap direto tem sido obtidas através de medidas de ganho óptico em finas lâminas de cristal (platelets) altamente excitadas, isto será visto com detalhes no capítulo III.

Observa-se que para altas intensidades de excitação os estados dos pares ligados não são mais estáveis. Na região de temperaturas da ordem da T_F (temperatura de Fermi) do sistema os excitons ionizam-se devido ao screening (blindagem) da interação coulombiana entre elétrons e buracos a partir de uma determinada densidade de portadores (densidade de Mott), enquanto

para baixas temperaturas ocorre uma transição de fase para um líquido de Fermi degenerado. Portanto, para altas intensidades de excitação há a geração de um plasma!

II.2 - Teoria Geral de Screening

O fenômeno de "screening" é um dos mais simples e mais importantes da manifestação da interação e^-e^- . Considera-se aqui somente o screening em um gás de e^- s livres [II.25] p. 337.

Suponha que uma partícula positivamente carregada seja colocada em uma dada posição no gás de e^- s e rigidamente mantida lá. Ela então atrairá os e^- s, criando uma região de carga negativa em sua vizinhança, a qual reduz (ou blinda) seu campo. No tratamento desta blindagem é conveniente a introdução de dois potenciais electrostáticos. O primeiro, ϕ^{ext} , origina-se unicamente da partícula carregada positivamente, e por tanto satisfaz a equação de Poisson na forma:

$$-\nabla^2 \phi^{ext}(\vec{r}) = 4\pi \cdot \rho^{ext}(\vec{r}), \quad (II.1)$$

onde ρ^{ext} é a densidade de carga da partícula. Sendo que o termo "externo" e o superíndice "ext" é utilizado para indicar apenas a origem da fonte de carga externa ao sistema de e^- s e não significa que a carga esteja situada fora do gás de e^- s, ela está de fato dentro do mesmo.

O segundo, ϕ , é o potencial físico total, produzido pois pela partícula carregada positivamente e pela nuvem de e^- s de blindagem que ela induz. O qual satisfaz portanto:

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \cdot \rho(\vec{r}), \quad (\text{II.2})$$

onde ρ é a densidade de carga total,

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\text{ext}}(\vec{r}) + \rho^{\text{ind}}(\vec{r}), \quad (\text{II.3})$$

e ρ^{ind} é a densidade de cargas induzidas no gás de eléctrons pela presença da partícula externa.

Em analogia com a teoria para um meio dielétrico, assume-se que ϕ e ϕ^{ext} estão linearmente relacionadas por uma equação de forma:

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}'). \quad (\text{II.4})$$

Em um gás de eléctrons espacialmente uniforme ϵ pode depender somente da separação entre os pontos r e r' , mas não de sua posição absoluta:

$$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \epsilon(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{II.5})$$

Então (II.4) assume a forma

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \quad (\text{II.6})$$

a qual implica que a transformada de Fourier correspondente satisfaz ã:

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = \epsilon(\vec{q}) \cdot \phi(\vec{q}), \quad (\text{II.7})$$

onde as transformadas de Fourier são definidas por:

$$\epsilon(\vec{q}) = \int d\vec{r} \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \epsilon(\vec{r}) \quad , \quad (II.8)$$

$$\epsilon(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \epsilon(\vec{q}), \quad (II.9)$$

com equações similares para ϕ e ϕ^{ext} .

A quantidade $\epsilon(\vec{q})$ é chamada de constante dielétrica. Reescrevendo (II.7) tem-se:

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{q})} \cdot \phi^{ext}(\vec{q}) \quad (II.10)$$

Quando ρ^{ind} e ϕ estão linearmente relacionados (para ϕ suficientemente fraca), então suas transformadas de Fourier satisfazem uma relação da forma:

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \cdot \phi(\vec{q}) \quad . \quad (II.11)$$

Pode-se relacionar ϵ e χ como se segue:

As transformadas de Fourier das equações de Poisson (II.1) e (II.2) são:

$$q^2 \phi^{ext}(\vec{q}) = 4\pi \cdot \rho^{ext}(\vec{q}), \quad (II.12)$$

$$q^2 \phi(\vec{q}) = 4\pi \cdot \rho(\vec{q}).$$

Juntando com (II.3) e (II.11) tem-se:

$$\frac{q^2}{4\pi} \cdot (\phi(\vec{q}) - \phi^{ext}(\vec{q})) = \chi(\vec{q}) \cdot \phi(\vec{q}), \quad (II.13)$$

ou

$$\phi(\vec{q}) = \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) \cdot \left(1 - \frac{4\pi}{q} \cdot \chi(\vec{q}) \right)^{-1}. \quad (\text{II.14})$$

Comparando esta expressão com (II.10), obtêm-se a relação

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q} \cdot \chi(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q} \cdot \frac{\rho^{\text{ind}}(\vec{q})}{\phi(\vec{q})} \quad (\text{II.15})$$

Com exceção da suposição de que a carga externa aplicada é fraca o suficiente para produzir apenas uma resposta linear no gás de elétrons, a análise até este ponto foi exata.

II.3 - Aproximação de Thomas-Fermi

Em princípio, para encontrar-se a densidade de cargas na presença do potencial total $\phi = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ind}}$ deve-se resolver a equação de Schrödinger para um elétron,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) - e \cdot \phi_i(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}), \quad (\text{II.16})$$

e então construir-se a densidade eletrônica a partir de:

$$\rho(\vec{r}) = -e \cdot \sum_i |\psi_i(r)|^2, \quad (\text{II.17})$$

onde a soma estende-se sobre todas as auto-funções.

A aproximação de Thomas-Fermi é baseada em uma simplificação deste procedimento o qual pode ser feito quando o potencial total $\phi(\vec{r})$ é uma função que varia lentamente com \vec{r} . Assumindo-se isto é significativo especificar a energia dos elétrons como função do vetor de onda para a posição \vec{r} , como sendo

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e \cdot \phi(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Então assume-se que as soluções da Eq. (II.16) descrevem um conjunto de elêctrons com energias da forma clássica (II.18). Para calcular-se a densidade de cargas produzidas por estes elêctrons substitui-se suas energias na seguinte expressão para a densidade de elêctrons:

$$n_o(\mu) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \cdot f(\epsilon(\vec{k}), \mu) \quad (\text{II.19})$$

onde $f(\epsilon(\vec{k}))$ é a função de distribuição estatística apropriada e μ o potencial químico. Logo encontra-se:

$$n(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \cdot f\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}), \mu\right) \quad (\text{II.20})$$

A densidade de carga induzida é $-e \cdot n(r) + e \cdot n_o$, onde o segundo termo é densidade de carga do sistema electrónico quando ϕ^{ext} e consequentemente ϕ , se anulam. Combinando (II.19) com (II.20), tem-se:

$$\rho^{\text{ind}}(\vec{r}) = -e \cdot \left[n_o(\mu + e\phi(\vec{r})) - n_o(\mu) \right] \quad (\text{II.21})$$

Esta é a equação básica da teoria não linear de Thomas-Fermi. Assumindo-se que ϕ é pequena o suficiente para tomar-se apenas os dois primeiros termos da série de Taylor segue,

$$\rho^{\text{ind}}(\vec{r}) = -e^2 \cdot \frac{\partial n_o}{\partial \mu} \phi(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Comparando (II.22) com (II.11) segue,

$$\chi(\vec{q}) = -e^2 \cdot \frac{\partial n_o}{\partial \mu} \quad (\text{II.23})$$

a qual é independente de \vec{q} .

Substituindo em (II.15), obtem-se a constante dielétrica de Thomas - Fermi,

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \frac{\partial n_o}{\partial \mu},$$

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(- \frac{\partial f}{\partial \mu} \right) \cdot g(\epsilon) \cdot d\epsilon, \quad (\text{II.24})$$

ou

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{\gamma^2}{q^2}, \text{ onde } \gamma^2 = 4\pi e^2 \cdot \frac{\partial n_o}{\partial \mu} \quad (\text{II.25})$$

Onde γ é vetor de onda de Thomas - Fermi ou o parâmetro de "screening".

Considere agora o caso onde o potencial externo é o de uma carga pontual:

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = \frac{Q}{r} \xrightarrow{\text{TF}} \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = -\frac{4\pi Q}{q^2} \quad (\text{II.26})$$

O potencial total será então :

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{q})} \cdot \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + \gamma^2} \quad (\text{II.27})$$

A transformada de Fourier pode ser invertida, dando :

$$\phi(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot \frac{4\pi Q}{q^2 + \gamma^2} = \frac{Q}{r} \cdot e^{-\gamma r} \quad (\text{II.28})$$

Então o potencial é da forma coulombiana vezes um fator exponencial de corte que o reduz a valores desprezíveis para distâncias maiores ou da ordem de $1/\gamma$. Este é conhecido como potencial de Coulomb blindado ou (em analogia com a teoria de mesons) potencial de Yukawa.

O estado fundamental de um exciton tem um raio a_x (raio de Bohr excitônico). Se o raio de "screening" $1/\gamma$ for menor que a_x , então este estado não pode ser ligado. Então um estado ligado existirá a menos que [I.21] p.150:

$$\gamma \cdot a_x > 1.19 \quad (\text{II.29})$$

Tem-se então o resultado de que os elétrons blindam o campo de interação coulombiana do exciton e além disto, uma expressão explícita para a distância característica a partir da qual este potencial é efetivamente blindado. Para estimar-se γ para um gás de elétrons com massa efetiva m em um meio de constante dielétrica ϵ_0 , deve-se observar dois casos.

1º Caso, quando $T \ll T_F$

Nesta condição $\frac{\partial n_o}{\partial \mu}$ é simplesmente a densidade de níveis até a energia de Fermi, i.e., $\frac{\partial n_o}{\partial \mu} = g(\epsilon_F) = \frac{m \cdot K_F}{\hbar^2 \pi^2}$ (II.30)

juntando com (II.25) segue,

$$\gamma^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{K_F}{a_x} \quad (II.31)$$

Como $K_F = (3\pi^2 n_o)^{1/3}$,

$$\gamma^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{(3\pi^2 n_o)^{1/3}}{a_x} \quad (II.32)$$

de (II.29) e (II.32) tem-se:

$$n_M^{1/3} \cdot a_x > 0.4 \quad (II.33)$$

onde n_M é a densidade de Mott, a partir da qual tem-se um plasma degenerado de electrons e buracos.

2º Caso, quando $T \sim T_F$

Toma-se $f(\epsilon, \mu)$ em (II.24) como sendo a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann. E como os electrons e os buracos contribuem para o screening, reescreve-se (II.25) como:

$$\gamma^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_o} \cdot \sum_{i=e,h} (\partial n_o / \partial \mu_i)_T \rightarrow \gamma^2 = \frac{8\pi n_o e^2}{\epsilon_o K_B T} \quad (II.34)$$

Novamente utilizando a condição de screening (II.29), segue:

$$\gamma^2 \cdot a_x^2 > (1.19)^2 \quad (II.35)$$

Tem-se que a energia de ligação do exciton no estado fundamental

(Rydberg excitônico) \bar{e} (I.5),

$$E_x = \frac{e^2}{2 \epsilon_0 a_x}, \quad (\text{II.36})$$

portanto de (II.34) e (II.35) segue,

$$\frac{8\pi n_M}{K_B T} \cdot 2 \cdot \frac{e^2}{2 \epsilon_0 a_x} \cdot a_x \cdot a_x^2 > 1.42$$

juntando com (II.36), tem-se:

$$n_M^{1/3} \cdot a_x > \left[\frac{1.42}{16\pi} \cdot \frac{K_B T}{E_x} \right]^{1/3} \quad (\text{II.37})$$

onde agora n_M é a densidade de Mott, a partir da qual tem-se um plasma não degenerado de elétrons e buracos para uma determinada temperatura T .

II.4 - Resultados Teóricos

Utilizando-se os cálculos teóricos da seção anterior, se fará uma estimativa da densidade de Mott n_M .

Tem-se para o CdSe os seguintes valores para os parâmetros físicos [II.26],

massa efetiva do buraco $m_h = 0.45 m_0$

massa efetiva do electron $m_e = 0.13 m_0$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron.

A massa reduzida do exciton \bar{e} , $\mu_x \approx 0.1 m_0$

A sua constante dielétrica estática $\bar{\epsilon} \epsilon_0 = 9.4$.

Sendo a_H e E_H o raio de Bohr e a energia do estado fundamental do átomo de Hidrogênio respectivamente, tem-se as relações:

$$a_x = \frac{\epsilon_0 m_0}{\mu_x} \cdot a_H \rightarrow a_x \approx 49.3 \text{ \AA}$$

$$E_x = \frac{\mu_x}{m_0 \epsilon_0^2} \cdot E_H \rightarrow E_x \approx 15.5 \text{ meV}$$

Tem-se então de (II.33), para $T \ll T_F$

$$n_M \approx 5.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

E de (II.37), para $T = 77^\circ \text{K}$

$$n_M \approx 1.01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Portanto pelo critério de Mott utilizado espera-se que a transição Exciton - Plasma, supondo inicialmente uma temperatura do plasma T_p igual a temperatura da rede $T_R = 77^\circ \text{K}$, ocorra para uma densidade de portadores a partir do valor acima calculado. Este resultado teórico será comparado com o experimental, e então se fará uma estimativa do intervalo no qual a transição ocorre.

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

III.1 - Considerações Gerais

Para observar-se efeitos de alta excitação em semicondutores, é necessário que as excitações electrônicas interajam entre si a uma taxa suficientemente alta. O pequeno tempo de vida e o curto caminho de difusão em materiais de gap direto, requerem uma alta densidade n de excitações electrônicas ligadas (excitons) ou não ligadas. O valor de $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ é uma média razoável, mesmo pensando que os efeitos de alta excitação dependem fortemente do composto sob investigação, da "qualidade" individual da amostra e das condições especiais do experimento.

O tempo de vida τ dos excitons em materiais de gap direto é cerca de 1 ns para baixas densidades [III.27]. Este tempo é reduzido em altas densidades, para processos de recombinação quadrática e emissão estimulada, para valores em torno de 0.1 ns.

A taxa de geração G , a qual é necessária para obter-se uma concentração estacionária $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de pares e-h com um tempo de vida de 10^{-10} s é de pelo menos $G \approx 10^{27} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Deve-se agora conectar G com a intensidade de excitação I_{exc} , onde I_{exc} é a energia por unidade de área e por unidade de tempo imposta a amostra.

No caso de excitação banda-banda por um fóton, a relação entre G e I_{exc} depende da energia do fóton de excitação ($\hbar\omega_{\text{exc}}$) e da profundidade de penetração efetiva (d_{ef}) no cristal [I.17] p. 332, a qual é geralmente assumida ser um ou poucos micrometros,

$$I_{\text{exc}} = G \cdot \hbar \omega_{\text{exc}} \cdot d_{\text{ef}} , \quad (\text{III.1})$$

Os valores utilizados em nosso experimento com laser de Argônio ($\hbar \omega_{\text{exc}} = 2.53 \text{ eV}$) tomando-se $d_{\text{ef}} = 1. \mu\text{m}$, apresentam $I_{\text{exc}} \sim 4 \times 10^4 \text{ W cm}^{-2}$. No experimento I_{exc} foi variado a partir de $\sim 10^3 \text{ W cm}^{-2}$ até $\sim 5 \times 10^4 \text{ W cm}^{-2}$, sendo que o limite superior neste caso é dado pela potência máxima de saída do laser (Ar) $\sim .5 \text{ W}$ e pelo spot-size no plano focal. Com a excitação a um fóton é geralmente possível atingir altos valores de G .

Deve-se observar aqui, que as condições de excitação para semicondutores de gap indireto são um pouco diferentes daquelas descritas anteriormente. Nestes materiais o tempo de vida dos portadores é várias ordens de magnitude maior do que em materiais de gap direto. Portanto, fontes de excitação com valores muito menores que I_{exc} e até lâmpadas incandescentes convencionais podem ser utilizadas, trabalhando em modo pulsado ou contínuo.

III.2 - Descrição do Arranjo Experimental

Para o estudo experimental sistemático desenvolvido no presente trabalho utilizou-se um sistema básico para fotoluminescência [III.28, III.29]. Todos os espectros foram obtidos a 77°K com a amostra imersa em N_2 líquido. A figura 3 apresenta o tipo de arranjo utilizado, para as medidas de fotoluminescência, o qual descreve-se a seguir.

Laser de Argônio modelo CR-4 da Coherent Radiation, utiliza o gás argônio emitindo na região visível em vários comprimentos de onda. Utilizou-se a linha 4880 \AA com uma potência de saída de $\sim .5 \text{ W}$ para uma corrente de 25 A . O feixe é contínuo e apresenta uma forma cilíndrica de aproximadamente

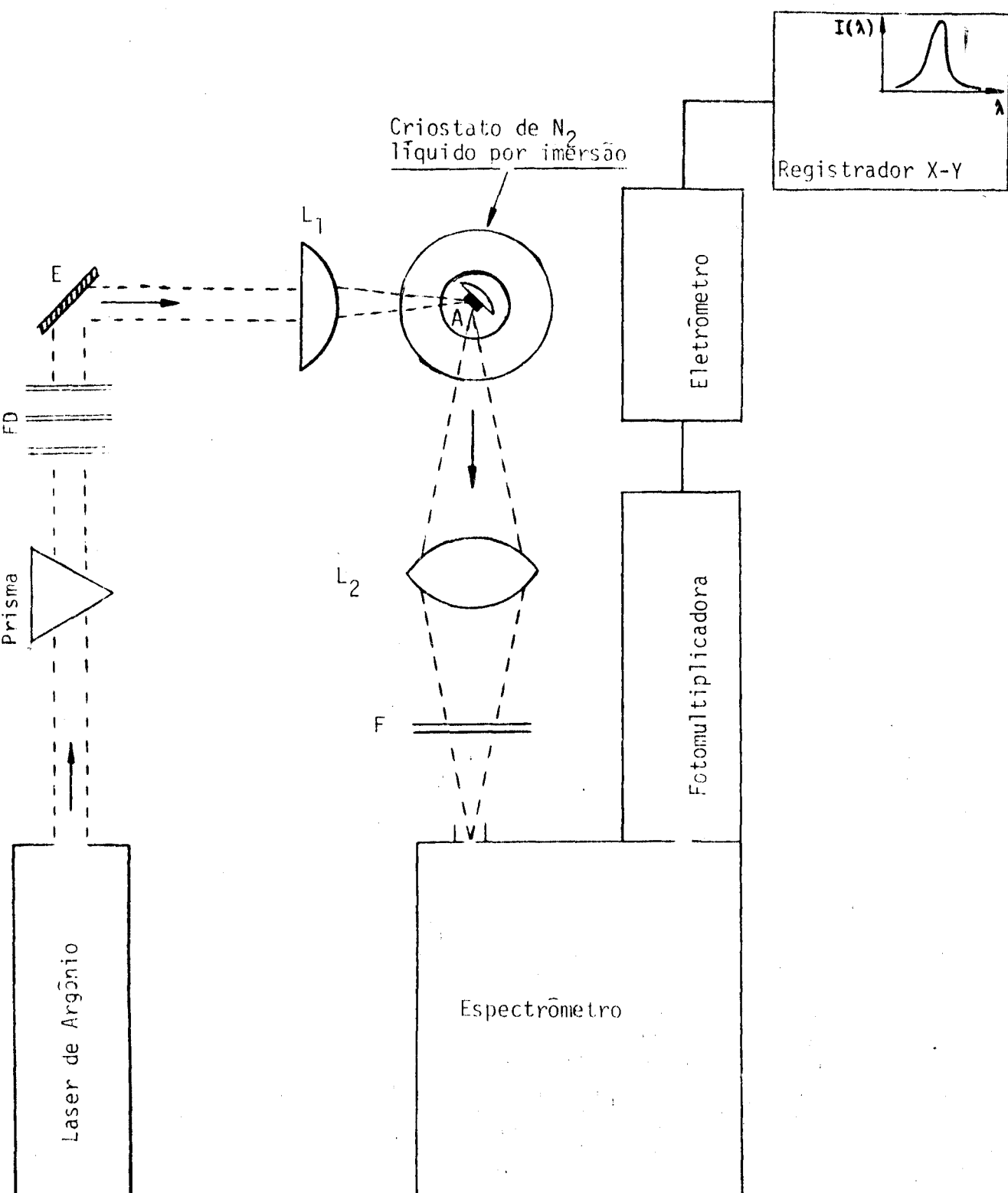


Fig. 3 - Arranjo experimental para luminescência e espectroscopia de excitação. (FD = filtro de densidade neutra, E = espelho, L = lente, A = amostra do cristal, F = filtro).

2.5 mm de diâmetro.

O feixe de luz proveniente do laser de Ar, passa através de um prisma com a finalidade de difratar os fótons com energia diferente da energia de emissão estimulada, provenientes da luminescência da descarga gasosa no tubo do laser. Tomou-se tal precaução devido a alta sensibilidade dos instrumentos de detecção pois, haveria a possibilidade da presença indesejável de tais linhas junto com os espectros provenientes da amostra.

A seguir utilizou-se filtros de densidade neutra (FD), com a finalidade de atenuar-se com uma porcentagem determinada o sinal inicial I_0 proveniente do laser. Foram feitas várias combinações dos filtros, com densidades (D) conhecidas, para obter-se diferentes percentagens, i.e. o sinal I que chega a amostra está relacionado com o sinal inicial I_0 , através de:

$$\text{densidade óptica} \rightarrow D = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{III.2})$$

Logo para uma determinada sequência de filtros com densidades ópticas D_1, D_2, \dots, D_n . A densidade resultante será $D = D_1 + D_2 + \dots + D_n$.

A seguir um espelho plano foi utilizado para direcionar o feixe do laser na posição da lente focalizadora (L_1), a qual serviu para melhorar a incidência do feixe na amostra (A), possibilitando assim um melhor sinal de emissão proveniente da mesma. Uma outra lente (L_2) recolhia este sinal luminescente e dirigia-o para a fenda do espectrômetro, melhorando desta forma a entrada do sinal. O filtro utilizado na frente do espectrômetro serviu para eliminar os comprimentos de onda espúrios, haja visto que ele apresenta uma banda passante apenas na região luminescen

te da amostra.

O sinal da amostra foi analisado em um espectrômetro SPEX 1702 de 0.75 m, com uma grade de difração de 1200 linhas por mm, sendo que para uma abertura de fenda de 10μ tinha-se uma resolução de 0.1 \AA^0 em 1.^a ordem.

O sinal difratado no espectrômetro, era amplificado em uma fotomultiplicadora RCA No. C31025C de 9 estágios com um fotocatodo de GaAs que apresenta uma resposta plana de 2000 \AA^0 até 9000 \AA^0 e uma sensibilidade de 37 mA/W . Este tipo de fotomultiplicadora é refrigerada com água corrente, permitindo assim uma redução de ruído térmico e consequentemente uma relação sinal-ruído muito alta.

Um eletrômetro 610 C da Keithley Instruments com boa sensibilidade, permitia um bom ajustamento do sinal recebido com a escala do registrador, possibilitando desta forma, quando varrido o espectro, verificar se em algum ponto haveria uma sobrecarga do sinal. Usou-se um registrador 7100 BM da Hewlett-Packard para obter-se o levantamento do espectro.

III.3 - Resultados Experimentais

Os resultados experimentais foram obtidos a partir da fotoluminescência de uma amostra de Seleneto de Cadmium (CdSe). Este cristal, um semicondutor composto, é constituído de elementos dos grupos II e VI da classificação periódica, e apresenta uma estrutura do tipo Wurtzite.

Para estas medidas utilizou-se uma amostra de CdSe não intencionalmente dopada, sendo que o cristal foi clivado perpendicularmente ao seu eixo c .

Investigou-se a radiação de recombinação deste semicondutor, submetendo-o a uma intensidade inicial de excitação I_0 e a partir da qual variou-se gradativamente, para uma temperatura fixa de banho da amostra de 77°K . Com estas variações, observou-se além do aumento da intensidade de emissão um deslocamento em energia da posição do pico (E_A) para a região de baixas energias do espectro de luminescência a partir de uma determinada intensidade de excitação, como pode ser visto na figura 4, comportamento que em princípio seria esperado da transição Exciton-Plasma. Não observou-se contudo um alargamento apreciável do espectro luminescente quando da variação da intensidade de de baixa a alta excitação.

Diante das observações realizadas, acredita-se que o comportamento relatado possa ser interpretado em termos de uma transição de um denso sistema excitônico para um plasma de elétrons e buracos. Utilizando-se um modelo teórico apropriado que descreve a forma da banda luminescente, extraiu-se valores para os parâmetros que caracterizam esta transição.

Ao observar-se os espectros de baixa excitação (região excitônica) a 77°K comparativamente aos de baixa excitação e baixas temperaturas, observa-se que a linha de emissão do exciton nos primeiros apresentam-se com uma largura de banda muito maior ($\sim 23\text{ meV}$) que nos últimos ($\sim 5\text{ meV}$). Este efeito tem a ver com os processos de recombinação em sistemas excitônicos densos. Nestes processos somente parte da energia do exciton recombinate deixa o cristal como um fóton, enquanto a energia restante é transferida para outras excitações, tais como outros excitons, portadores livres ou fonons, via mecanismos de scattering (espalhamento) entre as mesmas. Estes processos foram introduzidos pela primeira vez em 1968 por Benoit à la Guillaume et al.

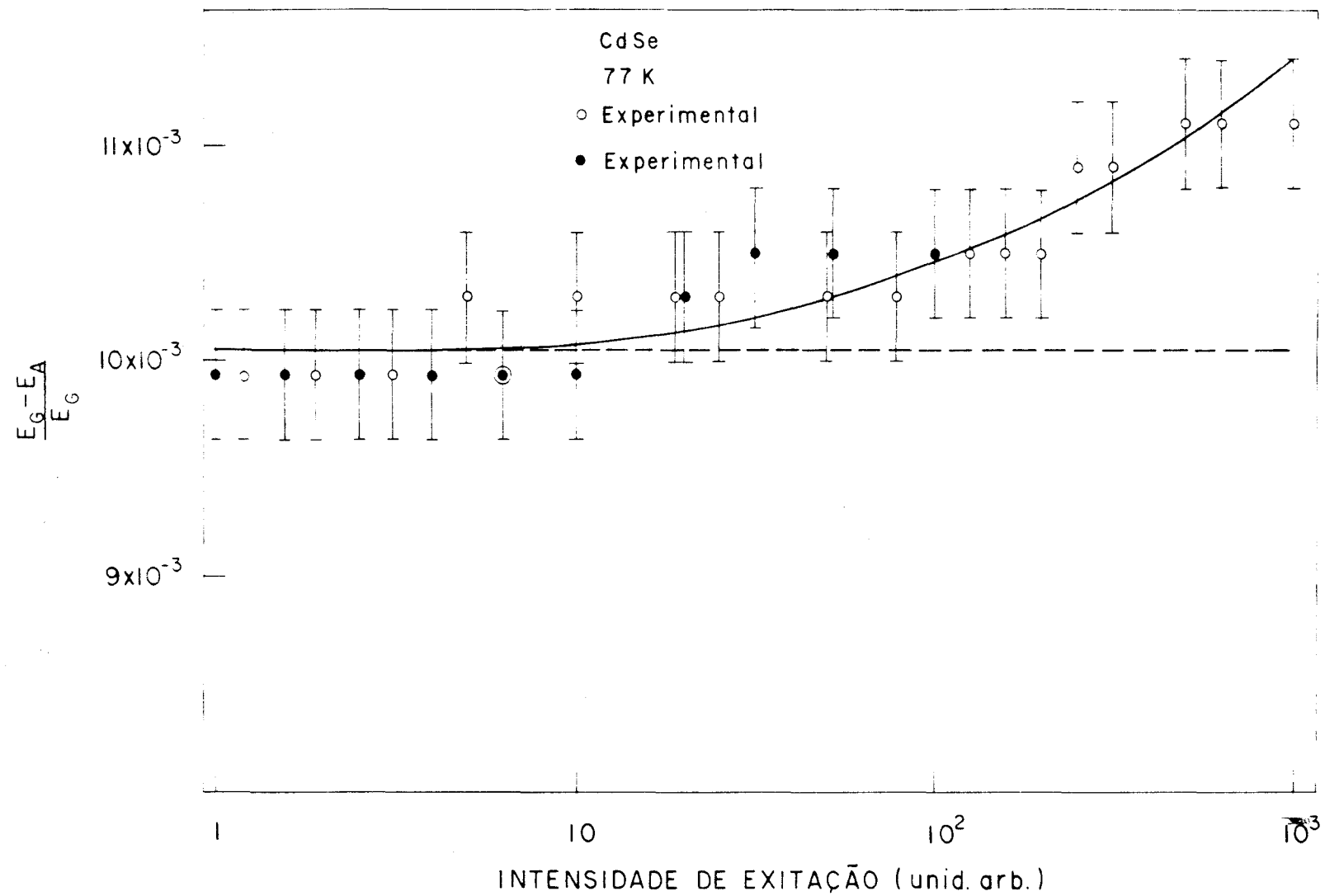


Fig.4 - Deslocamento relativo da posição em energia do pico E_A tomando-se a energia do gap E_G fixa na temperatura de 77 °K.

[III.30]. Observa-se que os mesmos dão origem a um broadening (alargamento) da banda de emissão o qual é fortemente dependente da temperatura [I.17] ps. 333 - 336. Este efeito explica portanto o alargamento inicial da linha excitônica observada no cristal sob investigação. No entanto a presença do mesmo vem a "mascarar" um possível alargamento da banda devido a transição Exciton-Plasma. Estes processos excitônicos dão origem a um ganho ôptico, o qual apresenta-se menor que 10^2 cm^{-1} em semicondutores de gap direto. Como já foi mencionado a espectroscopia de ganho é um dos métodos mais significativos para obtenção de informação em SAE. Os valores do ganho ôptico g esperados em processos de recombinação de pares e-h em um plasma em materiais de gap direto são da mesma ordem de magnitude que o coeficiente de absorção devido a transição banda-banda da amostra não excitada, i. e. $g_{\text{máx}} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ou 10^4 cm^{-1} em compostos III-V e II-VI, respectivamente. É óbvio, que um sistema com tal ganho ôptico rapidamente tende a efeitos de saturação. Este comportamento é observado no CdSe nos dados apresentados na figura 5, onde observa-se o efeito de saturação para I_{exc} grande. Utilizando um modelo teórico [III.31], tentou-se o fitting dos pontos experimentais donde obteve-se os seguintes valores para os parâmetros ($\sigma = 49.65 \times 10^{-3}$, $\alpha = 21.15 \times 10^{-3}$, $\beta = 87.32 \times 10^{-8}$), os quais estão relacionados com o ganho ôptico pela expressão:

$$g.R = \alpha.I + \ln(\beta.I + 1) \quad (\text{III.1})$$

onde R é o raio do spot do laser de argônio no foco da lente. O valor estimado para R (como será visto a frente) é de $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$. A partir daí pôde-se calcular o ganho g ao longo da curva como função da intensidade de luminescência. O valor de g , e.g. para

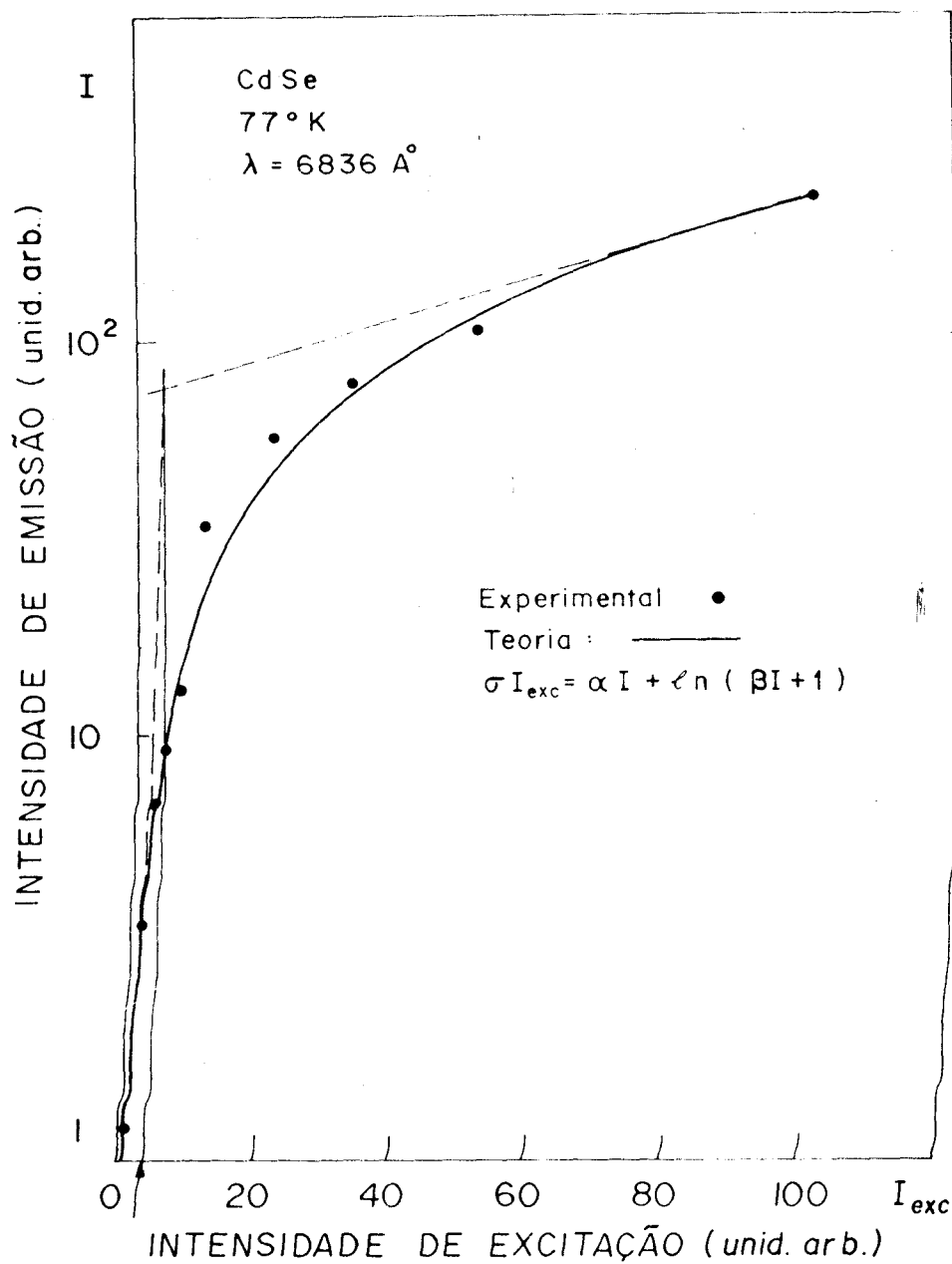


Fig. 5 - Intensidade de excitação versus intensidade de emissão. A curva sólida é um ajuste teórico para um modelo de um amplificador óptico unidimensional com a saturação incluída.

o extremo de maior excitação apresenta um ganho da ordem de $g \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ o qual é característico de um EHP, enquanto no extremo oposto tem-se um ganho $g \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ característico de processos excitônicos. Traçou-se então assíntotas a curva teórica, correspondentes as respectivas regiões excitônica e de plasma, tentando encontra-se uma região média de transição, já que esta transição não apresenta-se de forma abrupta. E sim, como pode ser inferido a partir desta curva, de maneira suave quando no sistema os processos de plasma passam a predominar sobre os processos excitônicos, caracterizando a transição Mott Exciton-Plasma. O valor do ganho calculado para este espectro de transição (assinalado com a seta) é de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, confirmando que para processos excitônicos $g < 10^2 \text{ cm}^{-1}$.

Cálculo do Spot-Size no Foco da Lente

Tem-se conforme a figura abaixo, os seguintes parâmetros para determinar-se R . E utilizando-se a expressão que segue [III.32] p. 37. Onde f é o comprimento focal, λ o comprimento de onda da radiação do laser e R_1 o raio do feixe incidente.

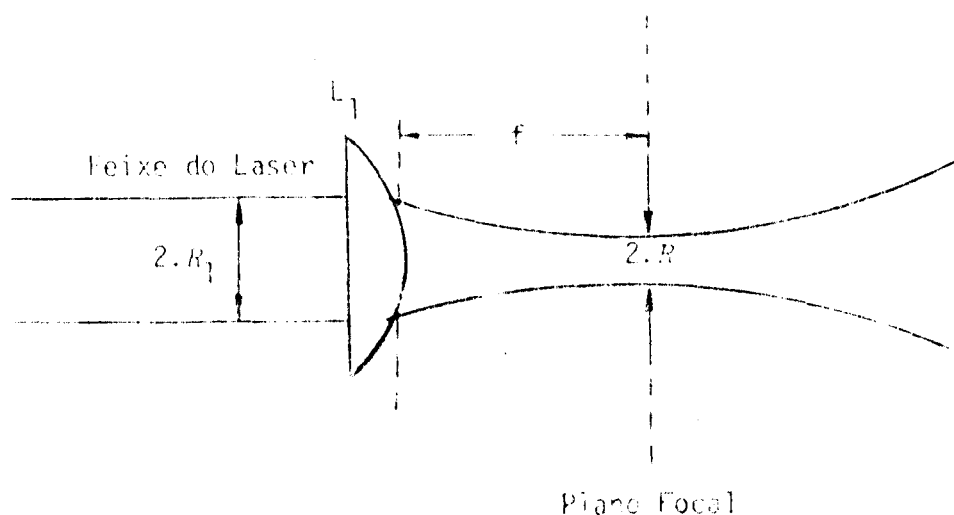


Figura 6

$$R = R_1 \cdot \frac{f \cdot \lambda / \pi \cdot R_1^2}{(1 + f \cdot \lambda / \pi \cdot R_1^2)^2} \quad (\text{III.2})$$

Os valores experimentais medidos são:

$$f = 15.2 \pm 0.5 \text{ cm}$$

$$R_1 = 1.25 \pm 0.25 \text{ mm}$$

$$\lambda = 4880 \text{ Å}^0$$

∴ obtem-se:

$$R = 19.36 \pm 4.47 \text{ μm}$$

Forma do Espectro Luminescente

O mais simples mecanismo de recombinação em um semicondutor intrínseco que resulta na emissão de um fóton, corresponde a recombinação de um eléctron com um buraco. O espectro de radiação resultante depende da distribuição de portadores nas suas respectivas bandas e também das regras de seleção que governam a conservação de momentum. Desde que um fóton tem tipicamente um momentum negligenciável quando comparando ao do eléctron, ou buraco, a recombinação radiativa em materiais de gap direto requer que o eléctron e o buraco tenham o mesmo vetor de on-da \vec{k} . Com a suposição de que os elementos de matriz são independentes da energia, e que as bandas possam ser descritas com massas efectivas constantes, no caso de uma distribuição de quasiequilíbrio dos eléctrons e dos buracos nas ban-das, a forma do espectro de emissão é descrito por [III.33].

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E'_g)^{1/2} \cdot \left\{ 1 + \exp \left[\left(-\mu_e + \frac{m_h}{m_e + m_h} (h\nu - E'_g) \right) \frac{1}{k_B T} \right] \right\}^{-1} \times$$

(III.3)

$$\left\{ 1 + \exp \left[\left(-\mu_h + \frac{m_e}{m_e + m_h} (h\nu - E'_g) \right) \frac{1}{k_B T} \right] \right\}^{-1} ,$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton emitido, E'_g é a energia do gap renormalizado, i.e. o gap E_g normal do semiconductor deformado pelas fortes interações coulombianas entre os portadores, os termos exponenciais são as funções de distribuição para elétrons e buracos e μ_e e μ_h são os respectivos potenciais químicos.

De posse da expressão anterior fez-se os fittings da sequência dos espectros experimentais, os quais são a resposta do sistema quando submetido a uma variação de baixa a alta intensidade de excitação. Desta tem-se como parâmetros ajustáveis E'_g , μ_e e μ_h . Sendo que os potenciais químicos estão relacionados com a concentração n_0 de portadores pela equação (II.19). Tem-se como exemplo, as figuras 7 e 8 as quais correspondem a fittings de espectros da região de baixa e alta excitação respectivamente. Observa-se o deslocamento do pico para a região de baixas energias quando do aumento da intensidade de excitação, notar que os espectros estão normalizados. Vê-se também que com o aumento da excitação há uma redução do gap E'_g e um correspondente aumento da concentração n_0 .

Deve-se salientar aqui que este modelo, descreve bem apenas a parte de altas energias do espectro luminescente, não levando em conta uma série de fenômenos de relaxação e a vida

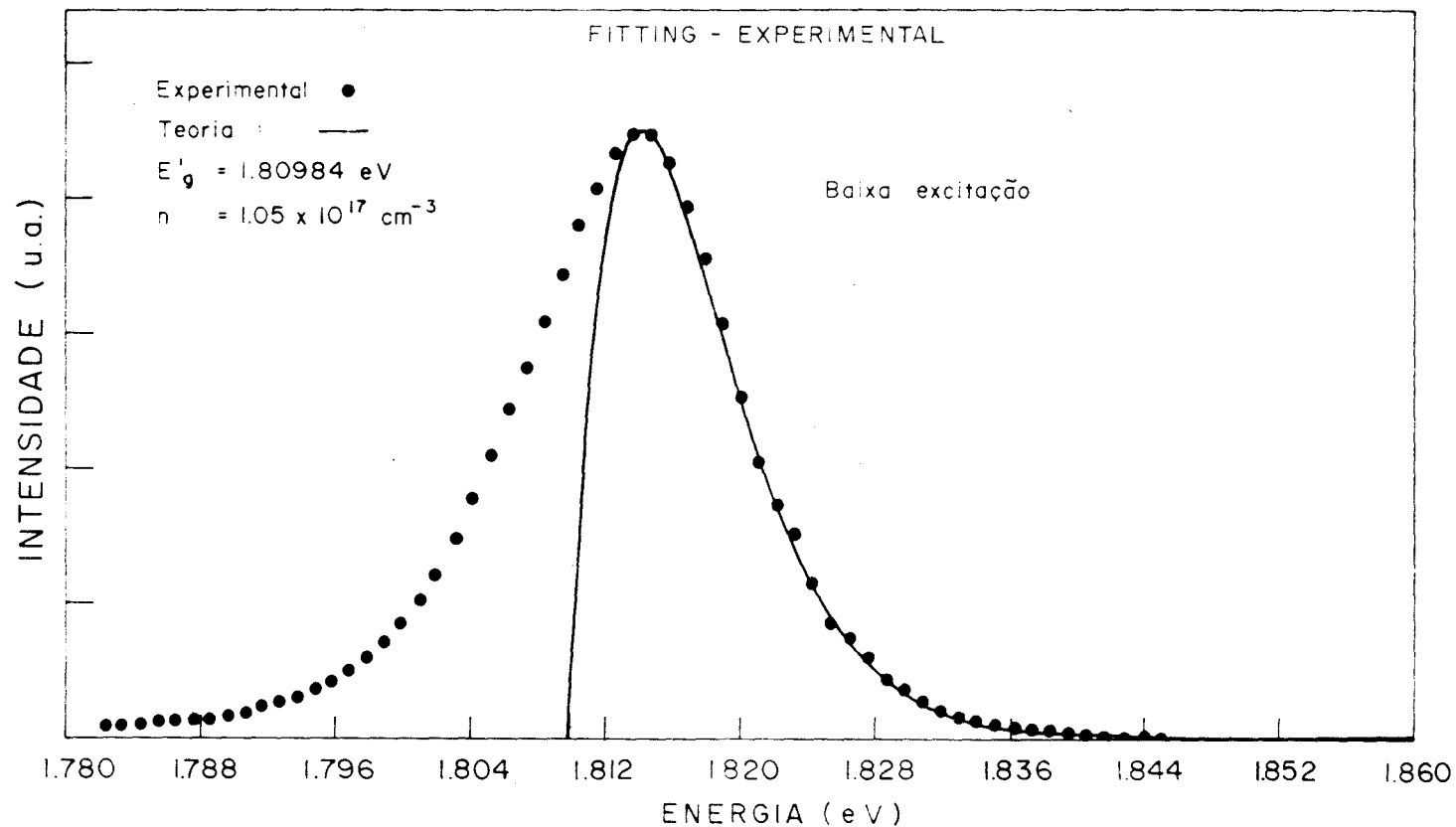


Fig.7 - Intensidade de luminescência versus a energia do fóton emitido, para a região de baixa intensidade de excitação ($I_{exc} = 0.025 I_o$). A curva sólida é um ajuste da expressão teórica tendo E_g e n como parâmetros.

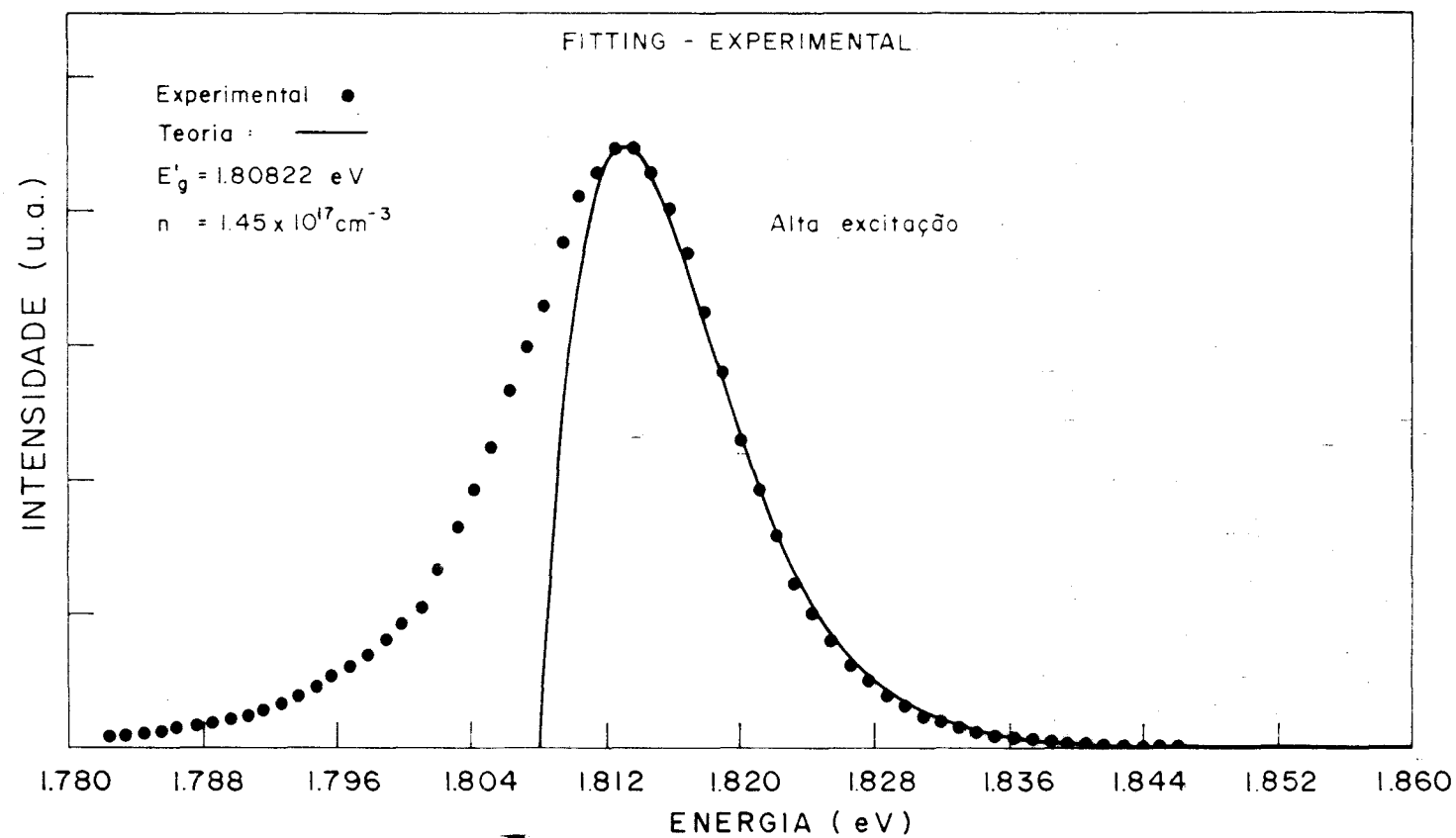


Fig.8 - Intensidade de luminescência versus a energia do fóton emitido, para a região de alta excitação ($I_{\text{exc}} = 0.5 I_0$).

média dos portadores, i. e. os estados de energia são tomados estacionários. Portanto é esperado o fitting apenas na região de altas energias, enquanto na de baixas energias o modelo não é aplicável, conforme é visto nas figuras. Mas para o propósito para o qual é utilizado, obtenção da concentração, ele se apresenta satisfatório.

O objetivo destes fittings computacionais foi ter-se uma curva de calibração, i. e. uma relação entre a concentração de portadores foto-injetados no semiconductor versus a intensidade de excitação do laser, a qual é vista na figura 9. Encontrou-se um aumento sublinear da concentração n_0 com I_{exc} . Fato devido a saturação parcial da densidade de excitons.

Inferiu-se a partir desta curva de calibração o valor experimental da densidade de portadores correspondente à região de transição exciton-plasma (assinalada com a seta) correspondente a da figura 5. Este valor é de $\sim 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

III.6 - Comentários e Conclusão

A área excitada pelo laser de argônio no semiconductor divide-se em partes, uma onde o plasma de elétrons-buracos existe, a qual apresenta um elevado ganho óptico e uma correspondente concentração de portadores, e outra com um gás de excitons de menor densidade e um pequeno ganho óptico.

A expressão teórica para a densidade a partir da qual ocorre a transição exciton-plasma conforme foi desenvolvida no capítulo II tomando-se o caso clássico, i.e. $T \sim T_F$, forneceu para a densidade de Mott o valor de $\sim 1.01 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (para $T = 77^\circ\text{K}$), sendo que o valor experimental encontrado foi de

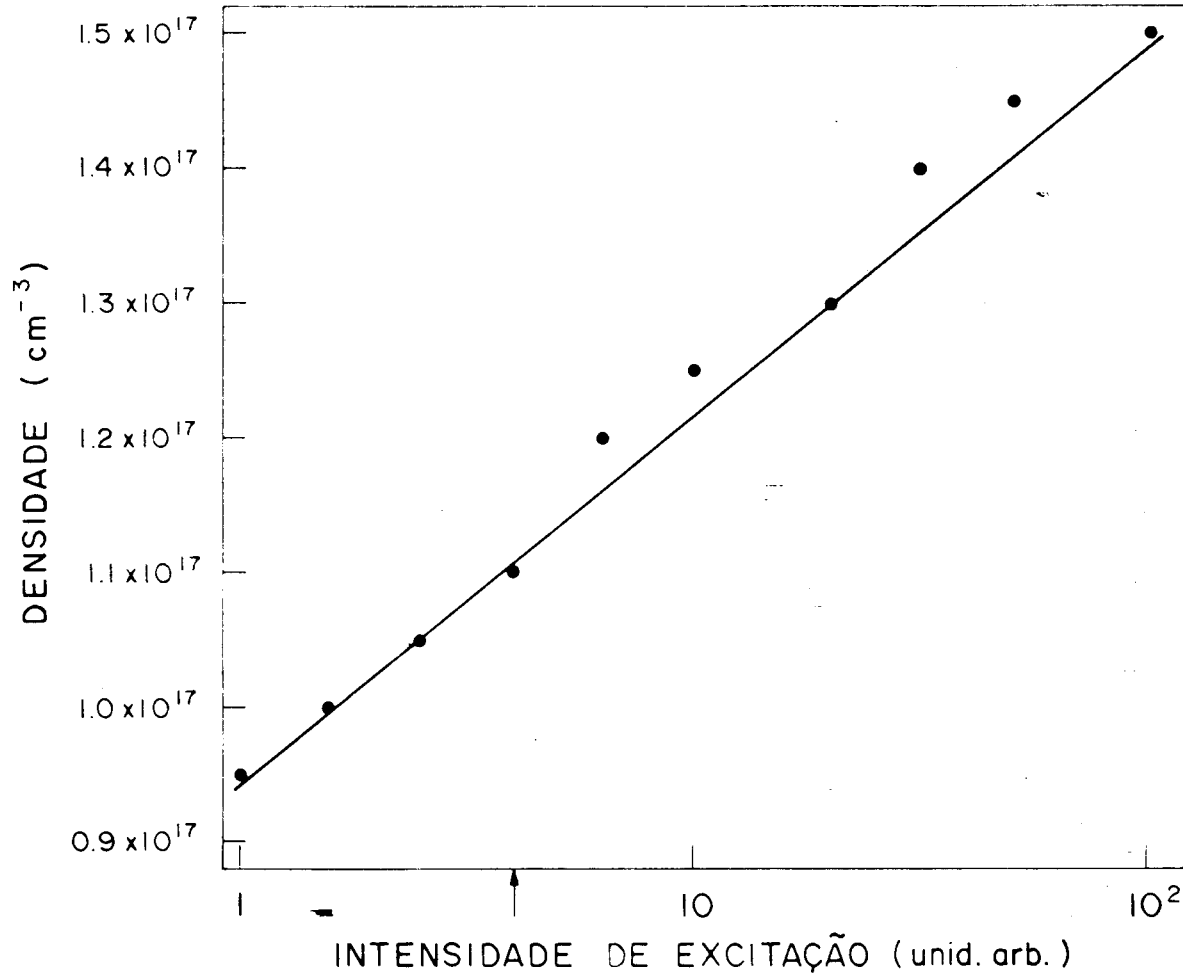


Fig. 9 - Curva de calibração, densidade de portadores versus intensidade de excitação. A seta indica a região de transição exciton-plasma.

$\sim 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Enquanto o ganho óptico do sistema na região de transição foi estimado, a partir de fitting dos pontos experimentais, em torno de 100 cm^{-1} o qual já indica a presença de processos de plasma além dos processos excitônicos, os quais conforme ref. [I.17] apresenta ganho óptico $< 10^2 \text{ cm}^{-1}$.

Os resultados apresentados fornecem uma pronta indicação da existência de um plasma, contudo a boa concordância dos resultados com a idéia básica do modelo anterior não indicam necessariamente uma separação de fase-termodinâmica, mas estes poderiam também ser uma consequência das inomogeneidades do cristal, as quais favoreceriam em alguma parte do cristal a formação de um plasma e a supressão do mesmo em outra região (e.g. devido a rápida recombinação não radioativa na superfície [III.34]).

Além do mais alguns dos processos excitônicos ("scattering" de excitons por elétrons, buracos, etc...), são fortemente influenciados pela temperatura, processos estes que determinariam um comportamento pelo menos qualitativo semelhante aos resultados relatados.

Contudo, apesar das objeções anteriores, estas por sua vez explicariam apenas parcialmente o contexto global dos efeitos físicos observados, pecando ora nos aspectos quantitativos ora nos qualitativos do fenômeno. Mas é sadio tê-las em mente, pois todos estes efeitos ainda carecem de um melhor estudo e uma compreensão mais profunda em termos de física de semicondutores de "gap-direto" altamente excitados, compreensão

Utilizando-se a expressão (II.37), calculou-se a temperatura correspondente a concentração para a região de transição, encontrada pela curva de calibração ($n_T = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), este valor é $T_T \approx 84^\circ \text{K}$. Esta temperatura seria um valor máximo limite da temperatura do plasma T_p , enquanto $T_R = 77^\circ \text{K}$ seria o seu valor mínimo. Portanto estima-se a temperatura do plasma neste intervalo, i.e. $T_p = 80.5 \pm 3.5^\circ \text{K}$. Este resultado é razoável uma vez que a temperatura do sistema na região de incidência do laser deve ser necessariamente maior que a temperatura no resto da amostra.

Em conclusão, relatou-se aqui a ocorrência da transição Exciton-Plasma em CdSe, para uma temperatura de banho da amostra de 77°K , predita por Mott. A densidade para a qual a transição ocorre e a sua dependência com a temperatura estão em boa concordância com o critério de Mott. Obteve-se também uma expressão para o ganho óptico do sistema quando este transita de um gás de excitons para um plasma de elétrons e buracos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [I.1] - R.S. Knox, Solid State Physics, Supplement 5 (Academic Press, 1963).
- [I.2] - J.O. Dimmock, Semiconductors and Semimetals, Vol.III (Academic Press, 1967) p. 259.
- [I.3] - M.A. Lampert, Phys. Rev. Lett. 1 (1958) 450.
- [I.4] - S. A. Moskalenko, Optics and Spectroscopy 5 (1958) 147.
- [I.5] - D. G. Thomas and J. J. Hopfield, J. Appl. Physics 33 (1962) 3243.
- [I.6] - J. Bille, Advances in Solid State Physics, Vol. XIII (1973) p. 111.
- [I.7] - M. H. Pilkuhn, J. Luminescence 7 (1973) 269.
- [I.8] - C. E. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 420.
- [I.9] - G. Lasher and F. Stern, Phys. Rev. 133 (1964) A 553.
- [I.10] - L. V. Keldysh, Proc. 9th Intern. Conf. Phys. on Semiconductors (Moscow, 1968) p. 1303.
- [I.11] - J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 860.
- [I.12] - C. Benoit à La Guillaume and O. Parodi, J. Electr. Control 6 (1959) 356.
- [I.13] - A Mysyrowicz, J. B. Grun, R. Levy, A. Bivas and S. Nikitine, Phys. Lett. 26 A (1968) 615.
- [I.14] - V. M. Asnin and A. A. Rogachev, JETP Lett. 7 (1968) 360; 9 (1969) 248.
- [I.15] - J. O. Dimmock, in: II-VI Semiconducting Coumpounds, Intern. Conf. 1967, ed. D. G. Thomas (W.A. Benjamin, 1967) p. 277.

- [I.16] - U. Roessler, Phys. Rev. 184 (1969) 733.
- [I.17] - C. Klingshirn and H. Haug, Physics Reports 70, No.5 (1981) 315 - 398.
- [I.18] - G. A. Thomas, Scientific American, Vol. 234 (1976) No. 6, p. 28-37.
- [I.19] - W. F. Brinkman and T. M. Rice, 1973, Phys. Rev. B7, 1508.
- [I.20] - M. Combescot and P. Nozières, 1972, J. Phys. C5, 2369.
- [I.21] - N. F. Mott, 1974, Metal - Insulator Transitions (Barnes and Noble, New York).
- [I.22] - E. A. Meneses, N. Jannuzzi, R. Luzzi, J. G. P. Ramos and R. C. C. Leite, Phys. Rev. B11 No.6 p.2213-2221 (1975).
- [I.23] - Jagdeep Shah, M. Combescot and A. H. Dayen, Phys. Rev. Letters - 38, 25 (1977).
- [I.24] - E. A. Meneses, Sol. State Comm. 41 (1982) p. 571.
- [II.25] - N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, 1976, Solid State Physics (Holt, Rinehart and Winston).
- [II.26] - G. Beni and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 874.
- [III-27] - P. Wiesner and U. Heim, Phys. Rev. B11 (1975) 3071.
- [III.28] - E. A. Meneses, Tese de Doutorado - UNICAMP, São Paulo (1973).
- [III.29] - R. A. Muribeca, Tese de Mestrado - UNICAMP, São Paulo (1980).
- [III.30] - C. Benoit à la Guillaume, J. M. Debever and F. Salvan, Proc. 9th Intern. Conf. on Phys. Semiconductors, Moscow (1968) p. 581 and Phys. Rev. 177 (1969) 567.

- [III.31] - K. L. Shaklee, R. E. Nahory and R. F. Leheny,
J. Luminescence 7 (1973) 284.
- [III.32] - A. Yariv, 1976, Introduction to Optical Electronics
(Holt, Rinehart and Winston).
- [III.33] - R. Baltrameyunas and E. Kuokshtis, JETP Lett., vol.28,
No.9, 5 November 1978.
- [III.34] - Z.A. Hoffman, K. Jarasiunas, H.J. Gerritsen and A.V.
Nurmikko, Appl Phys. Lett. B33 (1978) 563.